

加圧時における KCl 粉末粒子の挙動

中 峠 哲 朗^{*}・坂 手 克 士^{*}・佐 野 薫^{*}

The Behavior of KCl powder in Compression

Tetsuro NAKATAO, Katsushi SAKATE, Kaoru SANO

(Received Apr. 15, 1972)

KCl tablet crystal is obtained when dried powder is compressed. Writers observed the etched surface of the tablet crystal in order to study deformation and fracture of the particle and the followings are obtained.

(1) A new etching method is tested, with which various shapes of etched patterns and the grain boundary can be clearly observed. (2) Three types of the simple model of deformation and fracture are discussed and it is found that the model is well fit to simple behavior of the particle in compressing process. (3) Introducing new three shape parameters (linear, curvilinear and zigzag) for two crystals, direct neighbour to the grain boundary, various shapes of the grain boundary are objectively explained.

1 序 論

KCl 粉末を 加圧成形してほぼ透明な錠剤結晶をつくることは赤外分光法において、古くから利用されている。他の例として鋼、合金等では成形した試料にシンタリング操作を加えて緻密なセラミックをつくり、また場合によっては単結晶に近い誘電性や圧電性を示すようになり、材料分野で興味をもたれていることは周知のごとくである。しかしこのさいの結晶粒の成長のメカニズムはいまだに十分知られていない。

筆者らは粉末からの結晶成長における巨視的な状況の変化を検討するために、KCl 錠剤結晶について光透過率、分光吸収、電気伝導度をしらべた。

今回は粉末粒子を 加圧した さいの個々の 粒子の挙動、主に変形、破壊の様子を研究するために、最も簡単な粒子の場合の変形、破壊の様子をモデル的に考察し、また錠剤結晶の表面観察から得られた2・3の興味ある結果について報告する。さらに錠剤表面を最も容易に観察するためにはエッチング操作が必要であり、筆者らはそのプロセスを以前から検討を行ってきた

が、それについても報告する。

2 錠剤結晶の概略

KCl 粉末を乾燥器内で乾燥させたのち、メノウ乳鉢中で粉碎し、ふるいにかけ粒度をそろえる。これを錠剤作成器で一定操作にしたがい錠剤状に成形し、透明な結晶をつくる。錠剤の直径は8mmであり、厚さは普通1mm程度とする。特に今回は粒子の形状、破壊状況を観察するため、やや粒度の大きい150~300μの間の粒子を使用したので、40μ以下の場合に比べて透明度は悪い。

その錠剤の上下面はきれいな反射光沢をもつが、場合によっては亀裂や白い斑点がみられる。また錠剤は時間経過とともに新しい斑点が生じたり、既存の斑点が大きくなったりして徐々に透明度が悪くなる。この錠剤は作成条件によって透明度が異なるので、われわれは巨視的物性の観点からそれを研究するために錠剤作成のパラメーターとして粉末の粒度、乾燥温度、乾燥時間、粉末の量、排気時間、成形圧力、加圧時間を取り、それぞれが錠剤の光透過率に及ぼす影響をほぼ

* 応用物理学科

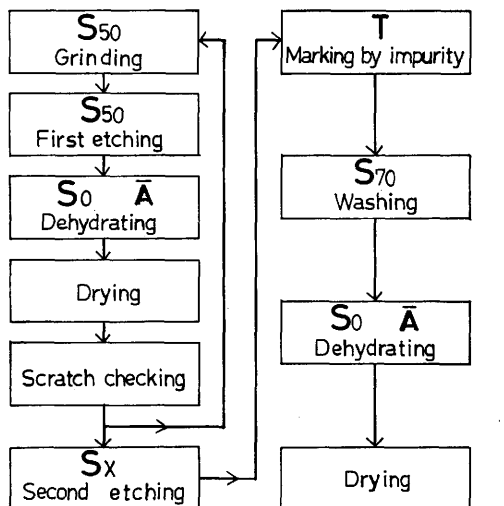
表式化することができた。特に圧力による変化については、それが結晶粒の変形現象に関係すると思われる基礎的な定数が求められた。¹⁾

また X 線回折の実験結果から、加圧面に平行な結晶面が増加することも観測される。

今回は錠剤結晶の性質を決定する重要な要素の1つとして、加圧による各結晶粒の変形現象、破壊現象を考察する。

3 錠剤結晶の観察

錠剤結晶を適当な状況で観察するために、まず研磨機によって厚さ、平面度を概略的につくり、その後エッチング法によって仕上げることにし、小試料の観察法として特にその概要を Fig. 1 に示す。個々の実施法は次のようである。



Sx: Ethanol with x% of H₂O.

A: Amile acetate.

T: H₂O saturated with KCl, PbCl₂ and KNO₃.

Fig. 1 Block diagram for etching process

(i) 機械研磨

研磨機の概要は Fig. 2 (a), (b)に示す容器 T の底部に研磨板 B を取りつけ、エッチング液（後述）を入れる。試料台 C の一端に KCl 試料をパラフィンでつけ、回転板 C の穴 C_A に押入する。軸 X と回転板 C の中心円筒 C_x とは Key で接続されているので、モータによって軸 X を低速で回転し試料を研磨する。試料を 0.4mm 以下の厚さまでうすく仕上げるときは注意を要する。たとえば同図(c)のように試料を一旦ガラ

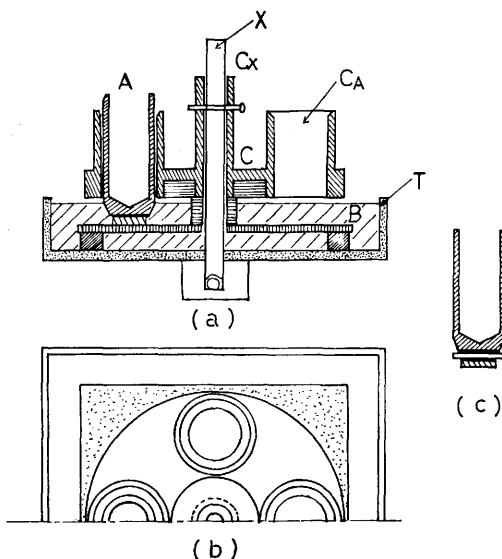


Fig. 2 Mechanical arrangement of the grinder

ス台にはりつけ、そのガラスを研磨台につけて研磨し、また研磨終了後の処理もできるだけ試料がガラス台にとりつけたままの状態を取り扱うことによって試料が割れることを防ぐ。

(ii) エッチング研磨

エッチングの目的は試料の厚さ調節と表面状態仕上げとの2つに大別される。エッチング液はふつう水とエタノールとの混合物を用い、混合液 100g 中の水の量 xg とした液を S_x と呼ぶ。試料厚さ 0.3mm までは S₅₀ を用いて (i) の操作を行なう。厚さを 0.3mm 以下にするとときは機械研磨では試料が割れる恐れがあるので、上記操作ののち、エッチング液 S₅₀ に浸した研磨用ガラスの表面で手動研磨する。このとき操作時間が長いと試料がガラス台からはずれるから注意する。

(iii) 点検

厚さ調整が終了すると、仮仕上げとして新しい S₅₀ 液で軽くエッチングし、試料表面をなめらかにしたのち S₀ で軽く洗い、表面の水分を除く。試料がガラス台についている場合もガラス台につけたまま洗う。つづいて試料の乾燥を速やかにするために、試料表面を無水酢酸アミル A でもう一度洗ったのち自然乾燥させる。

乾燥試料の表面を顕微鏡で観察し、研磨傷の有無をしらべる。傷が残っていれば再度 (i) または (ii) の過程にかえる。傷がないときは次にすすむ。

(iv) 仕上げ

観測したい結晶表面構造に応じてエッチング液を変

更する。すなわち表面の微細構造の観察には S_5 液を、中程度の構造の観察には S_{20} 液を、概略的な構造を観察するときは S_{40} 液を用いて軽くエッチングする。これらのエッチング完了後 (iii) の操作によって乾燥試料を得る。

(v) コントラスト処理

上述の S_x エッチ処理では結晶表面には主として凹凸のみが現われ、顕微鏡観察がむずかしい。特に錠剤結晶は各種の結晶方位をもった小粒子の集合体であるから、各構成粒子の結晶方位をエッチ像の相違から推定するとともに粒界の配置をはっきりさせる処理法（これをコントラスト処理と呼ぶ）を検討した。

まず表面の適当な部分に不純物を析出させるために、金属Mの塩化物を飽和させた S_0 液でコントラ

Table 1 Contrast estimation by MCl_2 -saturated solution

M	Zn	Al	Pb	Mg	Ba	Cu	Cu
A	△	○	⊙	△	△	△	△
B	○	○	○	○	X	X	○
B'	△	△	○	○	△	△	○

⊙ Very clear
○ Clear
△ Indistinctly
X Useless

{ A : Tablet crystal
B, B' : Single crystal

スト処理する方法を SM と名付けると、Mを種々に変えたときの観察結果の良否の大略は Table 1 のようであった。これによると $PbCl_2$ 処理がもっとも好都合である。しかしわれわれは KCl 結晶中における不純物 $PbCl_2$ の挙動を論ずる場合が多く、特にその分光吸収特性などを測定するときはこの処理は不都合を生じることがある。次に良いものとして $AlCl_3$, $MgCl_2$, $CuCl_2$ があり、三者間の優劣はつけがたい。 $BaCl_2$, $CuCl$ などを用いた場合は殆んど効果が現われない。なお上記処理では試料表面に微細な KCl 立方結晶がかなり多く析出し、表面構造を観察するとき不都合を生ずるので処理の具体的な実施法についてさらに検討を加えた結果、水に KCl , $PbCl_2$, KNO_3 を溶し飽和させた液Tを用いてコントラスト処理することとした。このさい KNO_3 は緩衝剤として用いた。

(vi) 観察

前述の方法によってエッチング処理した試料を光学顕微鏡で観察すると、加圧面に平行な各 grain の切り口の結晶面をエッチ像から判定することができる。また grain の方位と境界線の形状の関係をしらべることができる。また $\{100\}$, $\{110\}$, $\{111\}$ 面に対応

するエッチ像はそれぞれ正方形、長方形、正三角形であるが、観察されるエッチ像は中間型のものが非常に多く、特に三角形型では正三角形はほとんどみられず、二等辺三角形の形で現われる場合が多い。今後はエッチ像を大略的に正方形型 (E_a), 長方形型 (E_b), 三角形型 (E_c) の3種に区分し議論する。

4 加圧時における粒子の挙動

KCl 粉末を加圧成形したとき、粉末粒子にはいろいろな方向の力が加わり複雑な変形や破壊が起こる。それらを初めから一般的に扱うことは非常にむずかしいので、ここでは最も簡単な粒子の場合をモデル化して系統的に考察し、それにもとづいて観察結果を検討しよう。

4・1 粒子の破壊形式

立方結晶についての最も簡単な粒子の破壊形式を考えると Fig. 3 に示すような各種の形式が区分されるであろう。なお図には各形式にみられる主要な特徴と各形式の判定法をかかげた。 A_0 については現在関心がないのみならず、その生起を判定することができないので今後は議論しない。次に加圧面での各粒子の結晶方位は種々のものがあり、それぞれの方位によって破壊面の具体的な状況は異なるであろう。いま加圧面をエッチングしたときの各粒子に現われるエッチ像はそれぞれの粒子の特徴を示すので、簡単な場合について結晶方位と破壊によって得られる粒子像との関係をモデル的に同図右端に示す。

錠剤結晶を3.の方法により顕微鏡で観察する。このとき加圧前の原粒子は 150μ 以上のものを用いたので、錠剤結晶中にみられる粒子のうち 150μ 以上のものは破壊されないものであり、 150μ 以下のものは破壊されたものと考えよう。特に Fig. 3 のモデルとよく対応づけられるような結果が得られたのでそれらについてここで議論する。

① 粒子が破壊されないまま残っているモデル A_1 に相当する例は Fig. 4 (a) のようで、同一の E_b 型エッチ像からなっている全長 350μ の grain がみられる。しかし粒子内部での局所の変形はこの写真だけでは判定できない。のちに示す同図(j)は別試料ではあるが比較的エッチ像が明瞭な A_1 の一例とみなされ、エッチ像は左から右に行くにしたがい順次形状が変化している。したがって多少わん曲が起った状態にあると思われる。その時々 $zone$ 構成がみられる点は興味ある。

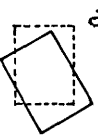

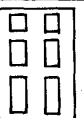

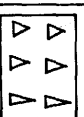

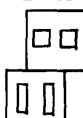
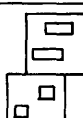
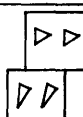




Type	Fracture of particles	Lattice arrangement of individual piece	Detection of type by				
			Etching pattern	X-ray Laue's spot			
A ₀ 	(Displacement and rotation)	Original	No	No	—	(100)	(110) (111)
A ₁ 	(Deformation)	Nearly original	Successively vary	Spots spread			
A ₂ 	Local fracture	Semi-ordered	Grain boundary is fairly regular	Spots split			
A ₃ 	Smash	Partly semi-ordered and partly disordered	Grain boundary is fairly systematic	Spots split			

Fig. 3 Several types of the fracture

⑤ 粒子が2～3個に割れるモデル A₂ に相当する例は同図(b)で、ともに E_a 型エッチ像からなる 150μ の grain と 50μ ぐらいの grain が隣接しているのがみられる。その周囲ではエッチ像が異なっているので、上の2つの grain はもとは一つの粒子であったものと思われる。

⑥ 複雑に割れるモデル A₃ に相当する例を同図(c)に示す。図中太い線に囲まれた多数の小粒子はほぼ同一の E_a 型エッチ像がみられるので、加圧前は同一粒子であったものとみなすことができる。

⑦ 同図(d)中では隣接する2つの grain (α, β) がともに E_b 型をもつが、それらの長辺は互に垂直である。これは次のように考えることが妥当であろう。すなわちこの両者が破壊前には同一粒子であって、その {100} 面がはじめ加圧面であり、加圧によって2分される。そのうち α, β はそれぞれ2つの直角方向 {010} および {001} を軸として微小回転したものである。同様な例として同図(e)もみられる。このときは特に α と γ との割れ口が非常に不鮮明となっており、これは割れたものが再結合する一過程であるものと考えられる。

4・2 粒子境界線の特徴(濃淡)

⑧ Fig. 4 (c) 図中の最外部の線は太く濃い、内部ではうすく細いのが観察される。また太い線の内部では同一のエッチ像がみられるので加圧前は同一粒子であったものとみなすことができる。その太い線の内部で1番大きい片 α では E_a 型エ

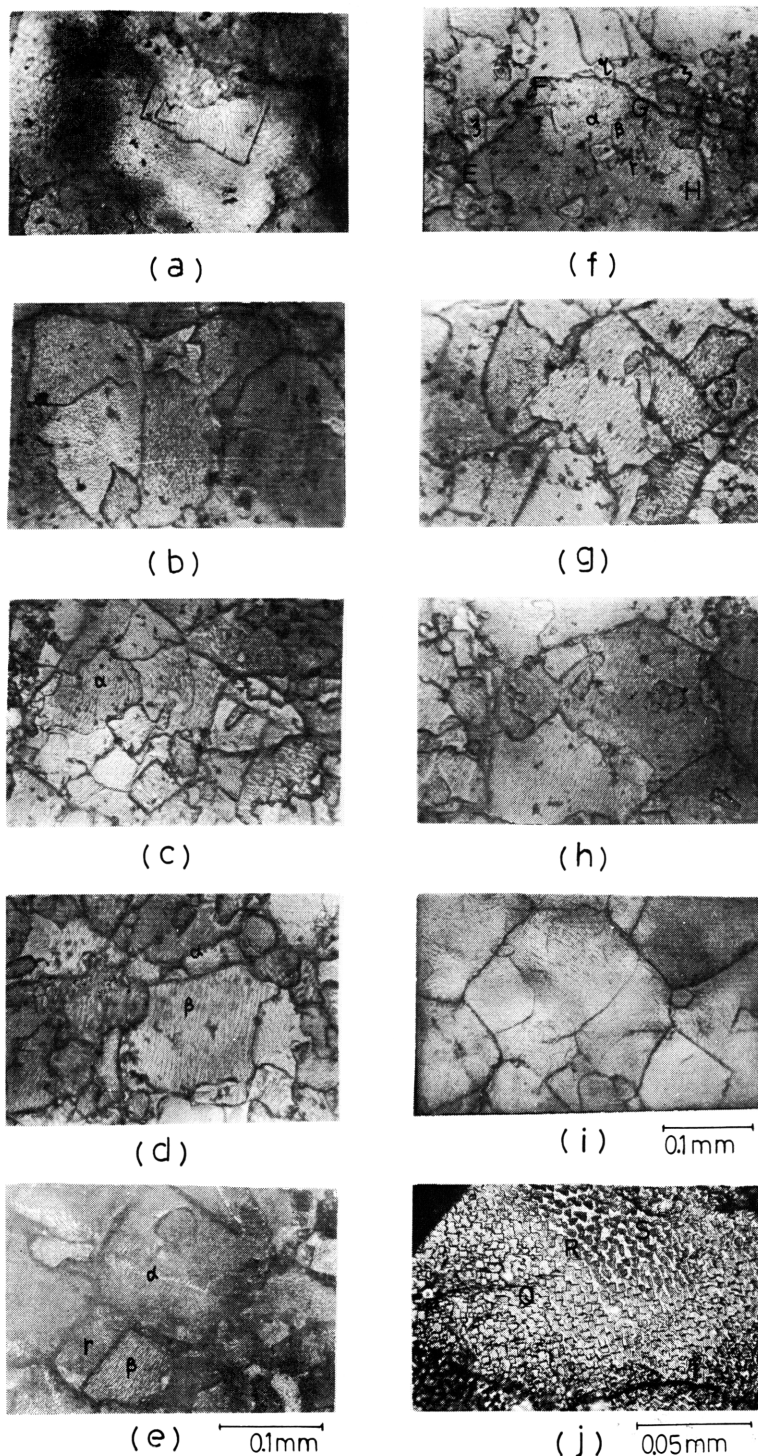


Fig. 4 Examples of the observed surface patterns

ッチ像がみられる。その周囲には同様に E_a 型エッチ像をもった小片があり、かつ外側に近い片ほど少々形の異なったエッチ像がみられる。これらは破壊によって生じたものか、原粉末の形がそうになっていたものか疑問である。しかし太い線は割れ目がそのまま残ったものであり、細い線は割れ目部分で再結合が起ったものと考えてよいようである。

㊦ 同図(f)中の円弧状の線EFGHに囲まれた大粒子がみられ、その内部の模様(α, β, γ など)の大きさはその線の外部にみられる小粒子(ξ, η, ζ など)の大きさと同程度であり、この大粒子は小粒子が集まって再結合して生成されたものであり、そのさいに巨視的な boundary を形成したものと考えられる。しかし同図ではエッチ像が不鮮明であり、その観点から追求することはできないが、興味ある現象である。

㊧ 同図(g)にみられるように大きいgrain内に島状に小grainがみられ、かつ両者ではほぼ同一のエッチ像がみられる。これは加圧前の粒子の形が凸状になっていたものを上部から加圧した場合に生じたものと解釈される。

㊨ 同図(h)については割れに対して E_b 型エッチ像が45度の傾きで現われているのがみられる。これは割れが{100}面であるとすれば、{110}方向に現われていることになる。

㊩ 同図(i)(j)にみられるような subgrain の境界線が途中で切れて消失しているものが観察された。なお(i)では外部の線に囲まれた粒子は加圧前は同一粒

子であったものと思われる。しかしエッチ像が不鮮明である。(j)では左中央部 P から中央部 Q にかけて割れ目がみられる。この割れ目はさらに R から S の方向にのびた根跡があるが、これは割れ目が Q 点で停止してしまったものか、または一旦 QRS にそって割れたのち、再結合が起り割れ目が消失してしまったものかは断定できない。

4.3 境界線の形状

錠剤結晶の表面を観察すると種々の形の粒子境界線がみられるが、それらは隣接する粒子のエッチ像に関係してかなり系統性がみられる。いまエッチ像が E_a 型と E_b 型の場合はその稜線は直交系を形成しており、 E_c 型の場合は斜交系となるので、前者を D_1 型、後者を D_2 型と呼べば次の諸傾向がみられる。

(i) 隣接する2つの grain のエッチ像が D_1 型と D_1 型の組合せの場合には観察される境界線の形は直線状になっている場合が非常に多い。

(ii) 隣接する2つの grain のエッチ像が D_2 型と D_2 型の組合せの場合には観察される境界線の形は折線状になっている場合が非常に多い。

(iii) 上記の (i) (ii) 以外の場合にはほとんどなめらかな曲線状になっている。

(iv) 境界線の形は隣接する2粒子のエッチ像の組合せのみによっては決定できず、エッチ像と境界線とのなす角にも依存していることが知られた。

以上の点を考慮して境界線の形状を客観的に定義する方法を検討した結果、Table 2 に示したような粒子の形状要素(直線性 L_1 、曲線性 L_2 、折線性 L_3)と




名付けたようなパラメータを用いれば容易に説明されることがわかった。ただし D_2 型の場合を2つに区分して二等辺三角形の底辺が境界線側にあるものを D_{2A} 逆のものを D_{2B} group とする。これらと境界線とのなす角 θ は図に示すようにとる。また同表に示した θ の値はパラメータの値が一番強く現われるような角度を記入した。

実際には境界線の形状は両側の grain の相対的な関係によって定まるものと考えられるから、同表はあまり厳密なものではないことは明らかである。

Table 2 の方法を実際の場合について検討してみよう。エッチ像と境界線の位置がかなり明瞭な例を Fig.5 に示す。同図(a)中 A B の境界線では、粒子 a_1 は $D_1 L_1$ 粒子、粒子 a_2 も $D_1 L_1$ 粒子であり、したがって同表からすれば境界線は直線状になる。写真でも実さいに直線状になっている。同図(b)の CD の境界線では粒子 b_1 は $D_1 L_1$ 粒子、粒子 b_2 は $D_1 L_3$ 粒子であるから、平均的には曲線状となることが推定され、実さいの境界線も曲線状になっている。また DE では b_1 は $D_1 L_3$ 粒子、 b_3 は $D_{2B} L_2$ 粒子であり、実さいには細かくみると折線であり、概略的にはなめらかな曲線になっている。同図(c)の FG では c_1 は $D_1 L_1$ 粒子であり、 c_2 は D_{2A} と D_{2B} の混合した粒子の集まりであり、エッチ像の位置ははっきりしていない。しかしかなり大きな折線になっている。

以上の結果より Table 2 は境界線の形状をかなり客観的に説明することの可能性を示している。またこの表は今後加圧時の結晶成長と破壊の問題をしらべるさいにもかなり役立つものと思われる。

Table 2 Shape parameters of grain boundaries

		D_1	D_{2A}	D_{2B}
Etched patterns				
Shape parameters	Linear L_1	$\theta = 0^\circ$	$\theta = 0^\circ$	—
	Curvilinear L_2	$\theta = 20^\circ$	$\theta = 45^\circ$	$\theta = 90^\circ$
	Zigzag L_3	$\theta = 45^\circ$	$\theta = 90^\circ$	$\theta = 0 \sim 60^\circ$

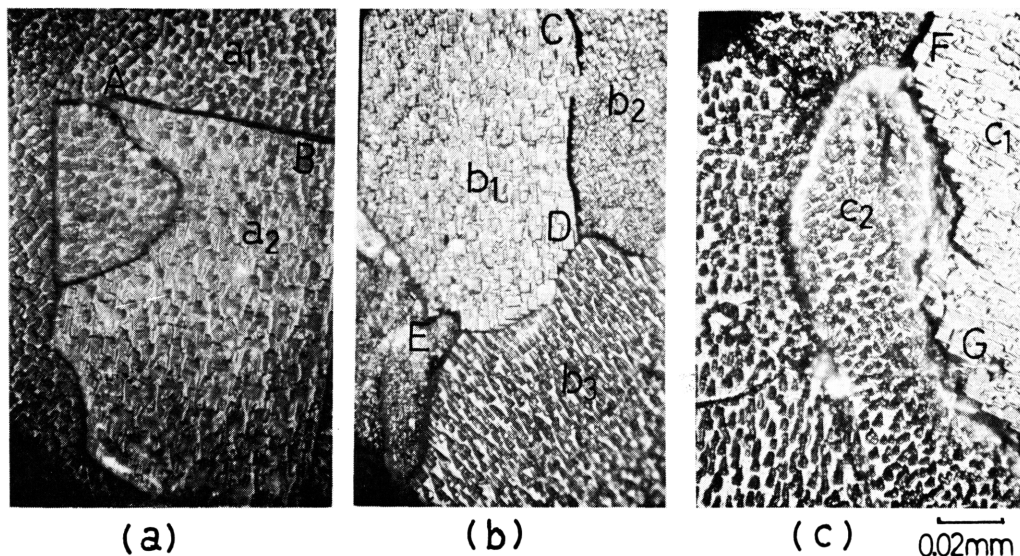


Fig. 5 Examples of grain boundaries

5 他との関連

錠剤結晶については作成中，作成後を問わず，未開の点が多い。以上に得られた結果がそれらの未知の部分に関して，特に基礎的な結晶の問題に関してどのような点に貢献し得るか 2・3 検討しよう。

第1に今回の報告では主として結晶破壊の問題を扱ったものである。特に加圧進行中の直接観察がむずかしく，また粒子が小さいので加圧後の表面観察もしくは側面観察の結果から破壊過程について各種の推論を行なった。この方法の有効性が確認されるならば，今後それを一般材料の破壊過程の研究に応用することが可能であり，その観点からすれば今回の報告は材料破壊の基礎的研究の足がかりを提示するものである。

第2に今回の議論は破壊に関連して結晶成長の問題を含むことである。本文中ではしばしば引用したが粒子の破壊だけでは説明されない現象がかなりあり，これらに再結晶現象を併せて考慮するとほとんど説明される。すなわち今回の報告は今後結晶破壊と結晶成長との両者を総合して論ぜられるべき問題であること，またそれを考慮する必要のある諸現象を例示することができた点では複雑な破壊の現象の研究に対する基礎的分野を示したものであるといえる。

6 結 語

KCl 粉末を加圧成形した錠剤結晶表面をエッチング

して顕微鏡で観察したとき，次のような結果を得た。

(1) 錠剤結晶の表面観察を容易にするような一つのエッチング法について検討した結果，Fig. 1 のようにすることが望ましい。

(2) 加圧時における KCl 粉末粒子の変形，破壊を考える場合，Fig. 3 に示したようなモデルを考えてよい。

(3) 加圧面にみられる粒子境界線に濃淡が観察され，濃い境界線は巨視的な境界と考えられる。

(4) 境界線の形状を客観的に規定する方法として Table 2 は実さいの場合を もかなり説明し得ることが知られ，さらにこの表は加圧時の結晶粒子の破壊及び結晶成長の問題を扱うときかなり役立つものと思われる。

以上述べたようにエッチ像により巨視的な観点からの結晶破壊と結晶成長を観察する方法を得たが，今回は粒度が $150\sim 300\mu$ であったので，より粒度が小の場合についても実験をする必要がある。さらに分光吸収，X線法等により少々微視的な観点からも導出する方法についても今後検討を要する。

文 献

- 1) 中峠，坂手：堀井大工報，18 (1969) 49
- 2) 久保輝一郎：粉体理論と応用，1968

(昭和47年2月15日受理)